

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251633

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願平9-62568

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月17日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

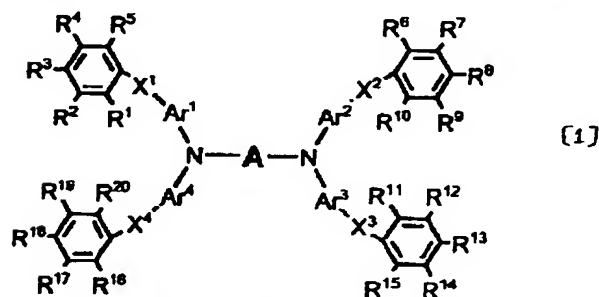
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 輝度・効率・信頼性の高い、発光劣化の少ない有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子用発光材料とそれを使用した有機E L素子を提供する。

【解決手段】 一般式1の有機E L素子用発光材料。



[Aは芳香環、縮合芳香環、複素芳香環、縮合複素芳香環またはそれらの同じか異なる2種以上の環が2～10個直接もしくは酸素、窒素、硫黄、C1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖、非芳香環の1個以上を介して連結した2価の基、Ar¹～Ar⁴は芳香環、縮合芳香環基、X¹～X⁴は-O-、-S-、>C=O、>S

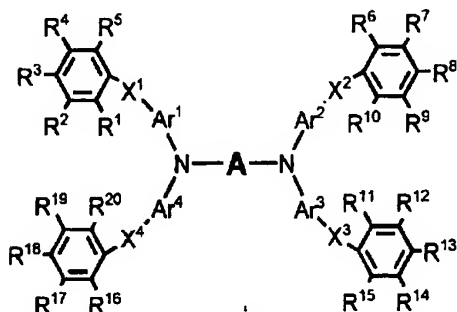
O₂、-(C_xH_{2x})-O-(C_yH_{2y})-、アルキリデン、アルキレン、2価の脂肪族環基(x、yは0～20の整数を表すがx+y=0ではない。)。R¹～R²⁰は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、芳香環、複素芳香環、アミノ基を表す(R¹～R⁴、R⁶～R¹⁰、R¹¹～R¹⁵、R¹⁶～R²⁰は隣接置換基同士で結合して環を形成しても良い。)。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

〔化1〕

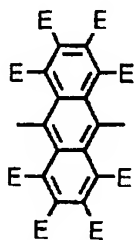


〔式中、Aは置換もしくは未置換の芳香環基、置換もしくは未置換の縮合芳香環基（ただし、下記一般式〔2〕を除く）、置換もしくは未置換の複素芳香環基、置換もしくは未置換の縮合複素芳香環基、またはそれらの同種または異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位、非芳香環構造単位の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す（ただし、下記一般式〔3〕である場合を除く）。）。

A^{r1}～A^{r4}は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の芳香環基、置換もしくは未置換の縮合芳香環基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、-O-、-S-、>C=O、>SO₂、-(C_xH_{2x})-O-（C_xH_{2x}）、置換もしくは未置換の炭素数2～20のアルキリデン基、置換もしくは未置換の炭素数2～20のアルキレン基、置換もしくは未置換の2価の脂肪族環基を表す（ここで、x、yは、それぞれ0～20の整数を表すが、x+y=0となることはない）。R¹～R²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換の芳香環基、置換もしくは未置換の複素芳香環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（R¹～R³、R⁶～R¹⁰、R¹¹～R¹⁵もしくはR¹⁶～R²⁰は隣接した置換基同士で結合して新たな環を形成しても良い。）。〕

一般式〔2〕

〔化2〕

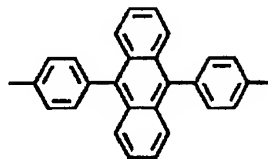


（Eは水素原子または任意の隣接したE同士で結合して

新たな6員芳香族環を形成しても良い。〕

一般式〔3〕

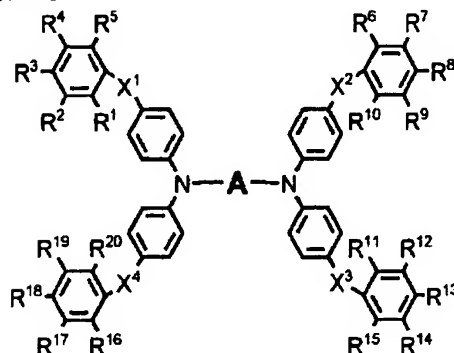
〔化3〕



【請求項2】 下記一般式〔4〕で示される請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔4〕

〔化4〕

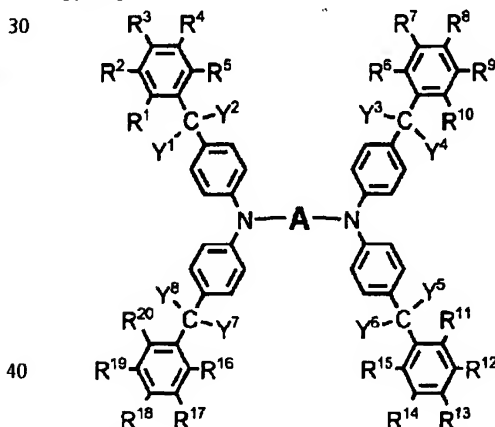


〔式中、A、X¹～X⁴およびR¹～R²⁰は、それぞれ上記で定義したものと同一意味を表わす。〕

【請求項3】 下記一般式〔5〕で示される請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔5〕

〔化5〕



〔式中、AおよびR¹～R²⁰は、それぞれ上記で定義したものと同一意味を表わす。Y¹～Y⁸は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16の芳香族環基を表す（Y¹とY²、Y³とY⁴、Y⁵とY⁶、Y⁷とY⁸で、置換もしくは未置換の炭素数5～7の脂肪族環基を形成しても良い。）。〕

【請求項4】 一対の電極間に発光層または発光層を含

む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1ないし3いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式【1】、一般式【4】または一般式【5】のいずれかで示される有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子の発光輝度および発光効率が高く、繰り返し

使用時での安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

【0006】

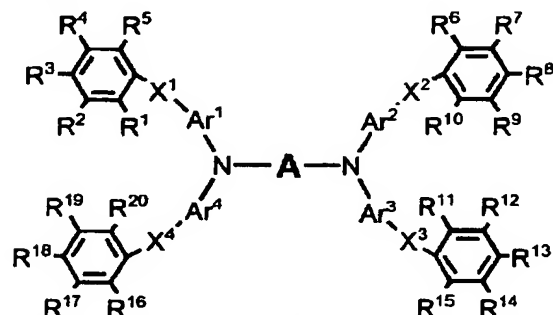
【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式【1】で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式【1】

【0007】

【化6】

10



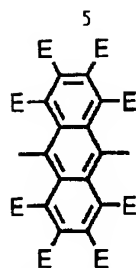
【0008】〔式中、Aは置換もしくは未置換の芳香環基、置換もしくは未置換の縮合芳香環基（ただし、下記一般式【2】を除く）、置換もしくは未置換の複素芳香環基、置換もしくは未置換の縮合複素芳香環基、またはそれらの同種または異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位、非芳香環構造単位の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す（ただし、下記一般式【3】である場合を除く。）。Ar¹～Ar⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の芳香環基、置換もしくは未置換の縮合芳香環基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、-O-、-S-、>C=O、>SO₂、-(C_xH_{2x})-、O-(C_xH_{2x})-、置換もしくは未置換の炭素数2～20のアルキリデン基、置換もしくは未置換の炭素数2～20のアルキレン基、置換もしくは未置換の2価の脂肪族環基を表す（ここで、x、yは、それぞれ0～20の整数を表すが、x+y=0となることはない。）。R¹～R²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換の芳香環基、置換もしくは未置換の複素芳香環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（R¹～R⁵、R⁶～R¹⁰、R¹¹～R¹⁵もしくはR¹⁶～R²⁰は隣接した置換基同士で結合して新たな環を形成しても良い。）。〕

一般式【2】

【0009】

【化7】

(4)

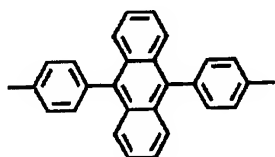


【0010】(Eは水素原子または任意の隣接したE同士で結合して新たな6員芳香族環を形成しても良い。)

一般式【3】

【0011】

【化8】

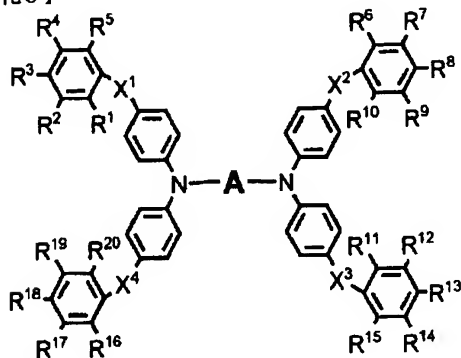


【0012】更に本発明は、下記一般式【4】で示される上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式【4】

【0013】

【化9】



【0014】【式中、A、X¹～X⁴ およびR¹～R¹²は、それぞれ上記で定義したものと同一意味を表わす。】

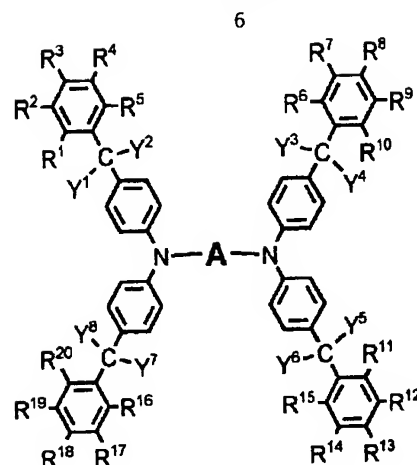
【0015】更に本発明は、下記一般式【5】で示される上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式【5】

【0016】

【化10】

10



【0017】【式中、AおよびR¹～R¹²は、それぞれ上記で定義したものと同一意味を表わす。Y¹～Y⁴は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16の芳香族環基を表す(Y¹とY²、Y³とY⁴、Y¹とY³、Y²とY⁴で、置換もしくは未置換の炭素数5～7の脂肪族環基を形成しても良い。)。】

20

【0018】更に本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の実施の形態】

【0019】本発明における一般式【1】、一般式【4】または一般式【5】で示される化合物のAは置換もしくは未置換の2価の芳香環基、縮合芳香環基、複素芳香環基、縮合複素芳香環基、あるいはそれらの同種または異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接ないしは1個の炭素、酸素、窒素、硫黄原子または炭素鎖、ヘテロ原子を含む鎖状もしくは非芳香環構造単位を介して連結した2価の基を表す。ここで、Aの窒素原子に結合する部位は環構造を有する。

【0020】Aの具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、アントラセン(ただし、9、10-位に結合する場合を除く)、フェナントレン、フルオレン、ビレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、アズレン、フルオレノン、アントラキノ、ジベンゾスベレノン、テトラシアノキノジメタン等の置換もしくは未置換の芳香族環もしくは縮合芳香環の2価の残基、ないしは、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ピロン、オキサゾール、ピラジン、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、アクリジン、チオキサントン、クマリン、アクリドン、ジフェニレンスルホン、キノキサリン、ベンゾチアゾール、フェナジン、フェナントロリン、フェノチアジン、キナクリドン、フラバンスロン、インダンスロン等の複素芳

50

香環もしくは縮合複素芳香環の2価の残基である。さらには、ビフェニル、ターフェニル、ビナフチル、ビフルオレニリデン、ビビリジン、ビキノリン、フラボン、フェニルトリアジン、ビスベンゾチアゾール、ピチオフェン、フェニルベンゾトリアゾール、フェニルベンズイミダゾール、フェニルアクリジン、ビス(ベンゾオキサゾリル)チオフェン、ビス(フェニルオキサゾリル)ベンゼン、ビフェニルフェニルオキサジアゾール、ジフェニルベンゾキノン、ジフェニルイソベンゾフラン、ジフェニルビリジン、スチルベン、ジベンジル、ジフェニルメタン、ビス(フェニルイソプロピル)ベンゼン、ジフェニルフルオレン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジベンジルナフチルケトン、ジベンジリデンシクロヘキサノン、ジスチルルナフタレン、(フェニルエチル)ベンジルナフタレン、ジフェニルエーテル、メチル*

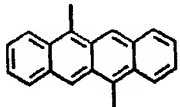
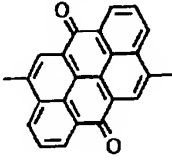
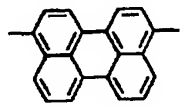

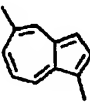
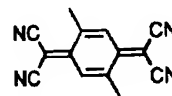
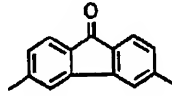
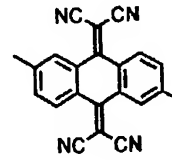
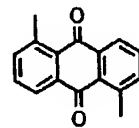

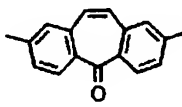

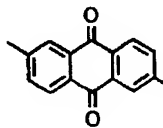

*ジフェニルアミン、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、ジフェニル尿素、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホン、ジフェノキシビフェニル、ビス(フェノキシフェニル)スルホン、ビス(フェノキシフェニル)プロパン、ジフェノキシベンゼン、エチレングリコールジフェニルエーテル、ネオペンチルグリコールジフェニルエーテル、ジビコリルアミン、ジビリジルアミン等の同種または異なる2種以上の環構造単位が2個以上連結した骨格を有する2価の残基である。

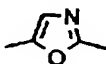
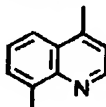
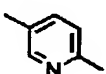
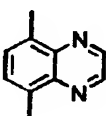
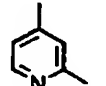
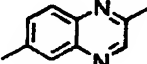
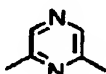
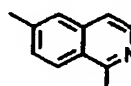
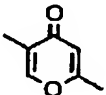
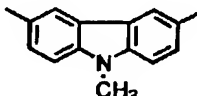
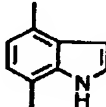
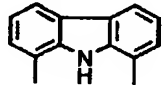
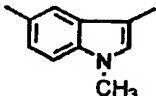
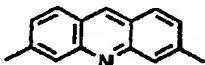
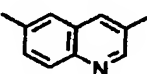
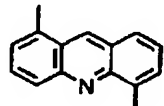
10 【0021】以下に、本発明の発光材料であるの化合物のAの構造の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

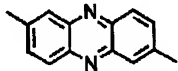
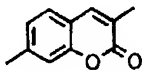
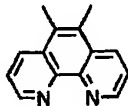
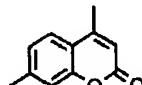
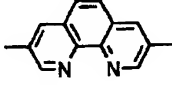
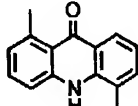

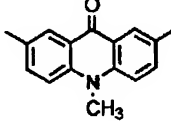


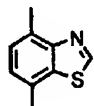
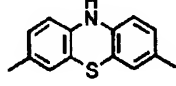
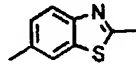
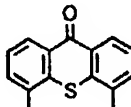
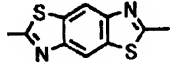
【0022】

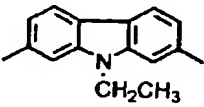
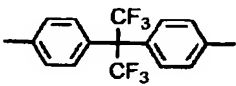
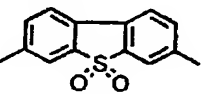
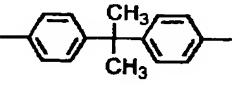
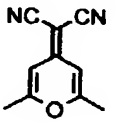
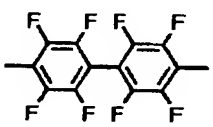

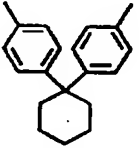
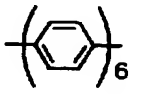
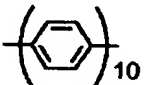
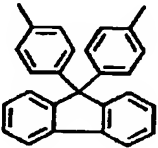
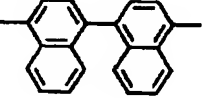
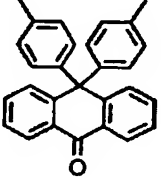
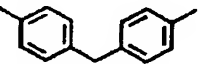
【表1】

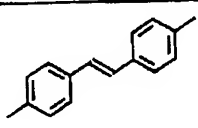
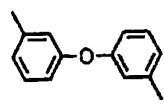
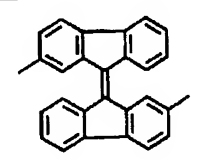
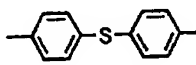
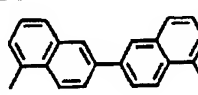
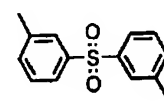
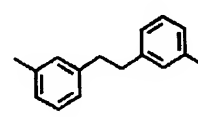
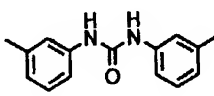
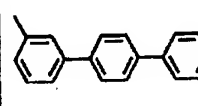
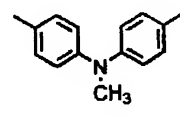
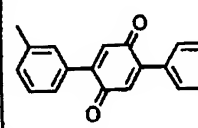
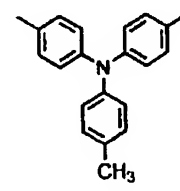
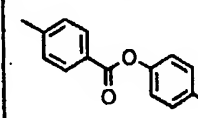
2 価基	化学構造 (-A-)	2 価基	化学構造 (-A-)
(A-1)		(A-9)	
(A-2)			
(A-3)		(A-10)	
(A-4)		(A-11)	
(A-5)		(A-12)	
(A-6)		(A-13)	
(A-7)		(A-14)	
(A-8)		(A-15)	

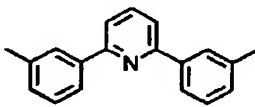
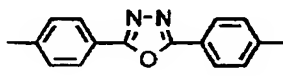
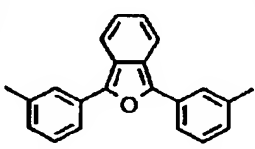

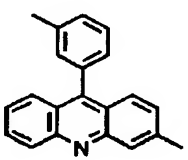
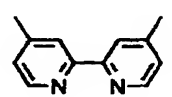
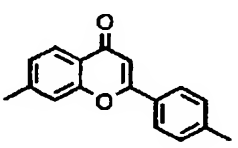
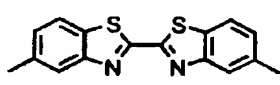
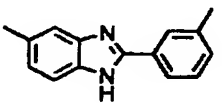
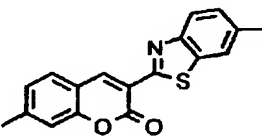
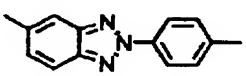
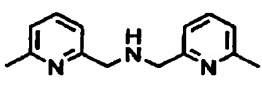
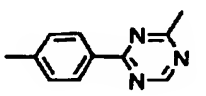
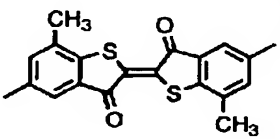
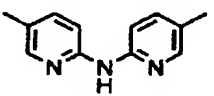
2 価基	化学構造 (-A-)	2 価基	化学構造 (-A-)
(A-16)		(A-23)	
(A-17)		(A-24)	
(A-18)		(A-25)	
(A-19)		(A-26)	
(A-20)		(A-27)	
(A-21)		(A-28)	
(A-22)		(A-29)	

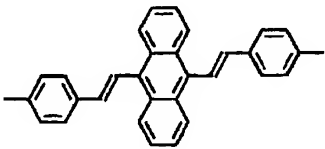
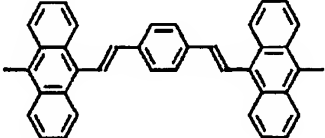
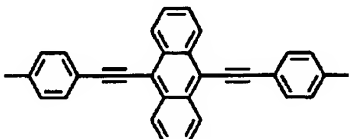
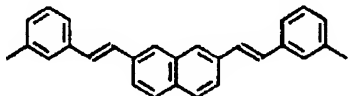
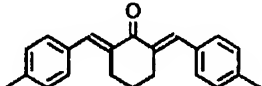
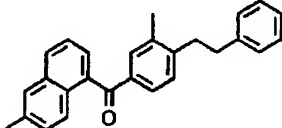
2 価基	化学構造 (-A-)	2 価基	化学構造 (-A-)
(A-30)		(A-38)	
(A-31)		(A-39)	
(A-32)		(A-40)	
(A-33)		(A-41)	
(A-34)		(A-42)	
(A-35)		(A-43)	
(A-36)		(A-44)	
(A-37)		(A-45)	

2 価基	化学構造 (-A-)	2 価基	化学構造 (-A-)
(A-46)		(A-54)	
(A-47)		(A-55)	
(A-48)		(A-56)	
(A-49)		(A-57)	
(A-50)			
(A-51)		(A-58)	
(A-52)		(A-59)	
(A-53)		(A-60)	

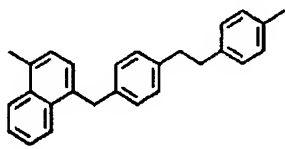
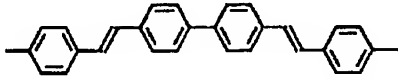
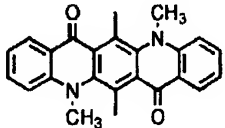
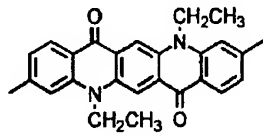
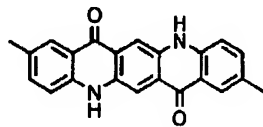
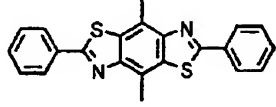
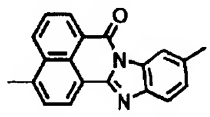
2 価基	化学構造 (-A-)	2 価基	化学構造 (-A-)
(A-61)		(A-69)	
(A-62)		(A-70)	
(A-63)		(A-71)	
(A-64)		(A-72)	
(A-65)			
(A-66)		(A-73)	
(A-67)		(A-74)	
(A-68)			

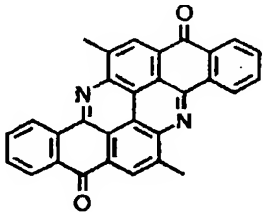
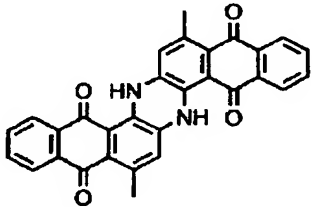
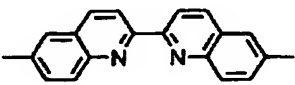
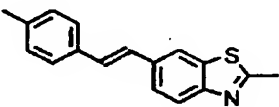
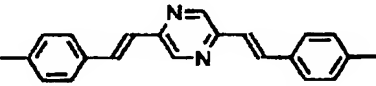
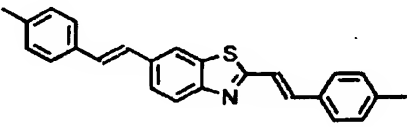
2 価基	化学構造 (-A-)	2 価基	化学構造 (-A-)
(A-75)		(A-82)	
(A-76)		(A-83)	
(A-77)		(A-84)	
(A-78)		(A-85)	
(A-79)		(A-86)	
(A-80)		(A-87)	
(A-81)			

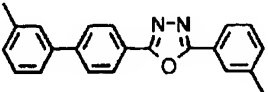
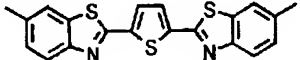
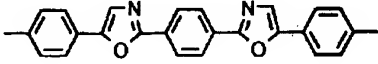
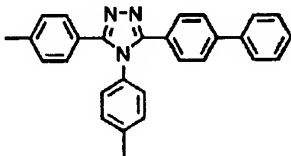
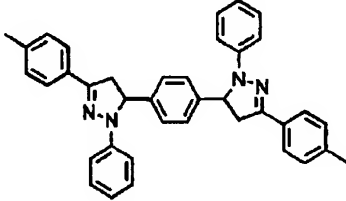
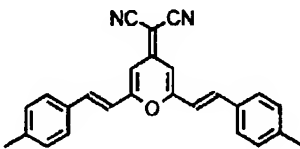
2 価基	化学構造 (-A-)	2 価基	化学構造 (-A-)
(A-88)		(A-95)	
(A-89)		(A-96)	
(A-90)		(A-97)	
(A-91)		(A-98)	
(A-92)		(A-99)	
(A-93)		(A-100)	
(A-94)		(A-101)	
		(A-102)	

2 価基	化 学 構 造 (-A-)
(A-103)	
(A-104)	
(A-105)	
(A-106)	
(A-107)	
(A-108)	

2 価基	化 学 構 造 (-A-)
(A-109)	
(A-110)	
(A-111)	
(A-112)	
(A-113)	
(A-114)	
(A-115)	
(A-116)	

2 価基	化 学 構 造 (-A-)
(A-117)	
(A-118)	
(A-119)	
(A-120)	
(A-121)	
(A-122)	
(A-123)	

2 価基	化 学 構 造 (-A-)
(A-124)	
(A-125)	
(A-126)	
(A-127)	
(A-128)	
(A-129)	

2 価基	化 学 構 造 (-A-)
(A-130)	
(A-131)	
(A-132)	
(A-133)	
(A-134)	
(A-135)	

2価基	化学構造 (-A-)
(A-136)	
(A-137)	
(A-138)	
(A-139)	
(A-140)	

【0035】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の $Ar^1 \sim Ar^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の2価の芳香環基、置換もしくは未置換の縮合芳香環基を表す。 $Ar^1 \sim Ar^4$ の具体例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナфтаセン、ペリレン、アズレン等の置換もしくは未置換の芳香族環もしくは縮合芳香環の2価の残基である。また、一般式〔1〕、一般式〔4〕または一般式〔5〕で示される化合物の $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。

【0036】Aないしは $Ar^1 \sim Ar^4$ の有する置換基、および $R^1 \sim R^{20}$ の具体例は、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、置換もしくは未置換のア

ルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、 α 、 α -メチルフェニルベンジル基、 α 、 α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基、1,1,1-トリフルオロエトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、オクチルフェノキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチ

ルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ビレニル基等がある。置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。また、隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して、置換もしくは未置換の、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、ビレン環、フルオレン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピロリン環、ピラゾリン環、インドール環、キノリン環、キノキサリン環、キサンテン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントロリン環等を新たに形成しても良い。

【0037】本発明における一般式〔1〕または一般式〔4〕で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $-(C, H_{2x})-O-(C, H_{2y})-$ 、置換もしくは未置換の炭素数2以上のアルキリデン基、置換もしくは未置換の炭素数2以上のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族

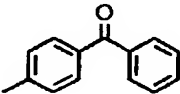
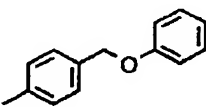
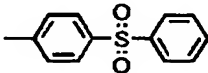
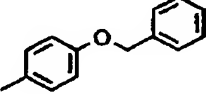
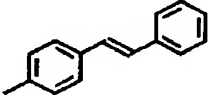
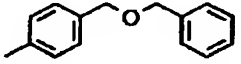
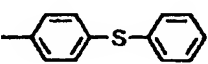
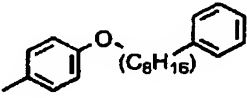
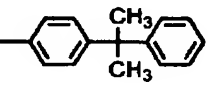
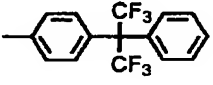
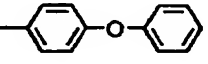
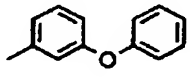
環の2価の基を表す。ここで、 x, y は、0~20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。本発明における一般式〔5〕で示される化合物の $Y^1 \sim Y^8$

9 は、置換もしくは未置換の炭素数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6~16の芳香族環基を表す。また、 Y^1 と Y^2 、 Y^3 と Y^4 、 Y^5 と Y^6 、 Y^7 と Y^8 で、置換もしくは未置換の炭素数5~7の脂肪族環基を形成しても良い。アルキル基および芳香族環基の具体例は、前記の $R^1 \sim R^{20}$ で記述したアルキル基および芳香族環基が挙げられる。また、形成して良い炭素数5~7の脂肪族環基は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

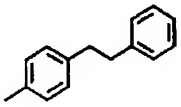
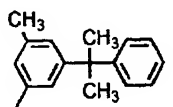
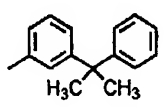
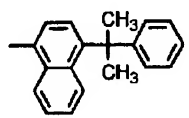
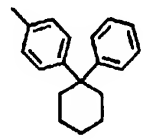
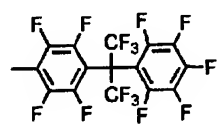
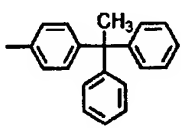
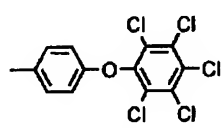
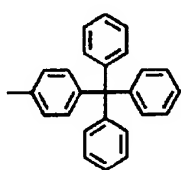
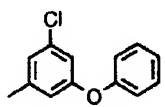
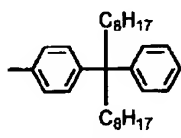
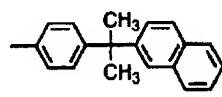
【0038】以下に、本発明の一般式〔1〕、一般式〔4〕または一般式〔5〕の化合物の窒素原子の外側の基（一般式〔1〕における、置換もしくは未置換のベンゼン環- X^a-Ar^a -の部分）の代表例を、表2に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0039】

【表2】

1価基	化学構造	1価基	化学構造
(B-1)		(B-7)	
(B-2)		(B-8)	
(B-3)		(B-9)	
(B-4)		(B-10)	
(B-5)		(B-11)	
(B-6)		(B-12)	

【0040】

1 価基	化 学 構 造	1 価基	化 学 構 造
(B-13)		(B-19)	
(B-14)		(B-20)	
(B-15)		(B-21)	
(B-16)		(B-22)	
(B-17)		(B-23)	
(B-18)		(B-24)	

1 価基	化 学 構 造
(B-25)	
(B-26)	
(B-27)	
(B-28)	
(B-29)	
(B-30)	

【0042】本発明における化合物は分子量の大きな嵩高い基を有するため、ガラス転移点や融点が高くなる。また $R^1 \sim R^{10}$ の隣接する置換基同士で芳香族環を形成している化合物は、さらにガラス転移点や融点が高くなる。このため、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

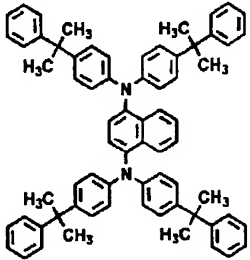
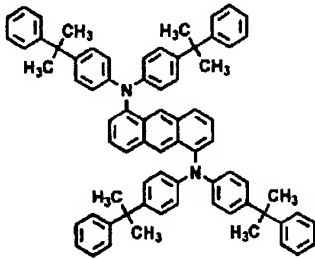
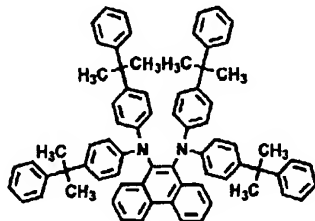
【0043】本発明の一般式〔1〕、一般式〔4〕、または一般式〔5〕で示される化合物の一般的な合成方法を以下に示す。一般式〔1〕、一般式〔4〕、または一般式〔5〕のAに当たる2価の残基のジハロゲン化物、一般式〔1〕、一般式〔4〕または一般式〔5〕の窒素原子とAとの結合を水素で置換した構造である2級アミン誘導体、炭酸カリウムおよび触媒を溶媒中で反応させ

て、一般式〔1〕、一般式〔4〕または一般式〔5〕の化合物を合成することができる。A構造のジハロゲン化物に代えてA構造のジカルボニル化合物から合成できるものもある。炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水等を使用することができる。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、スズ、塩化第一スズ、ビリジン、三塩化アルミニウムまたは四塩化チタンがある。溶媒は、ベンゼン、トルエンまたはキシレンがある。以上の合成法は一例であり、特に限定されるものではない。

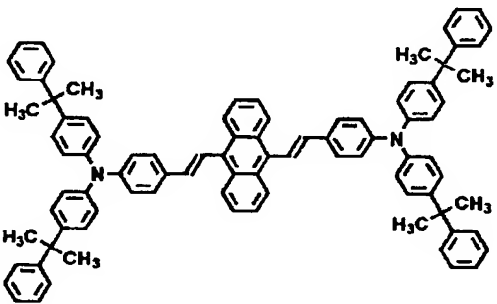
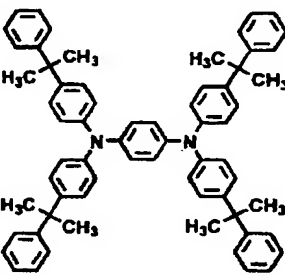
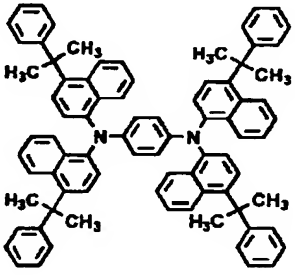
【0044】以下に、本発明の発光材料の代表例を、表3に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0045】

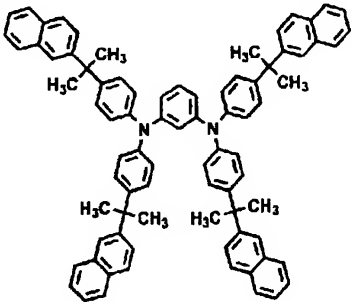
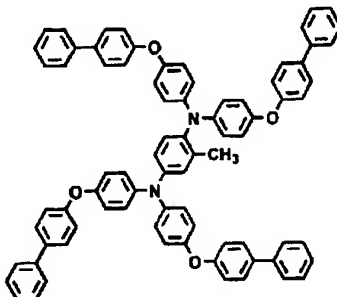
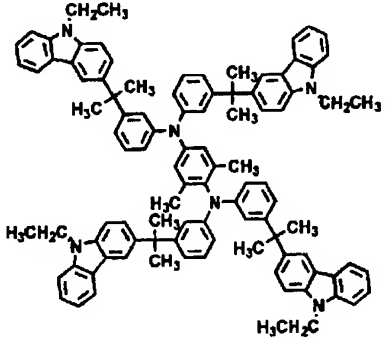
【表3】

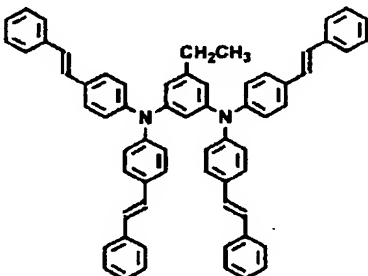
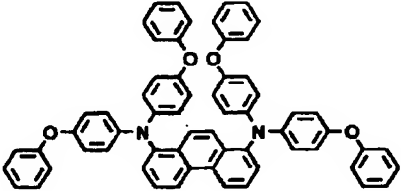
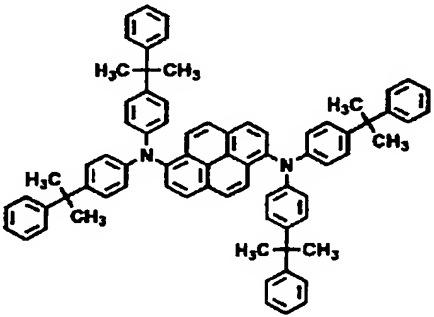
化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	

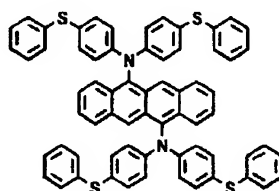
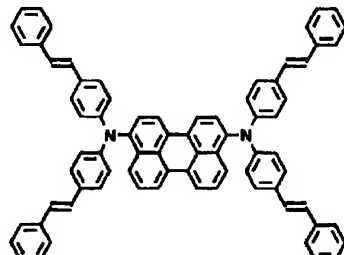
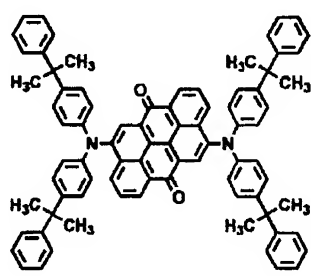
[0046]

化合物	化学構造
(4)	
(5)	
(6)	

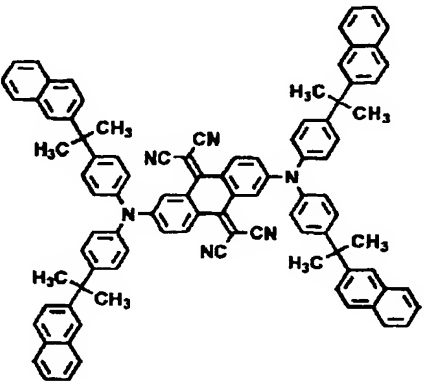
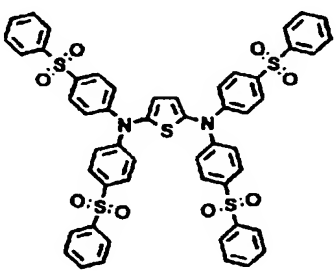
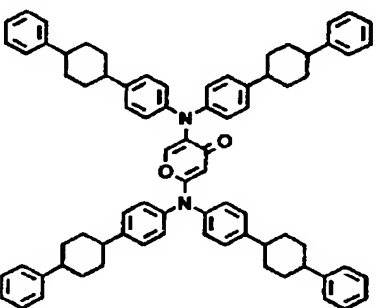
【0047】

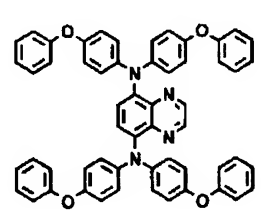
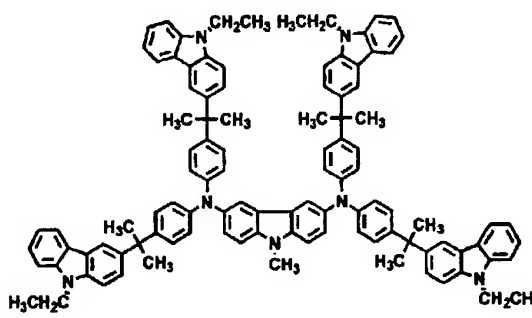
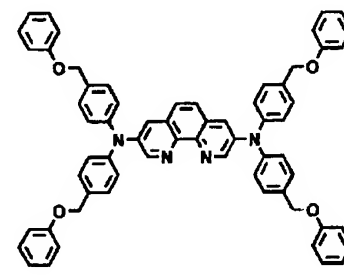
化合物	化学構造
(7)	
(8)	
(9)	

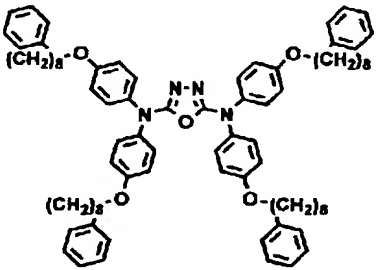
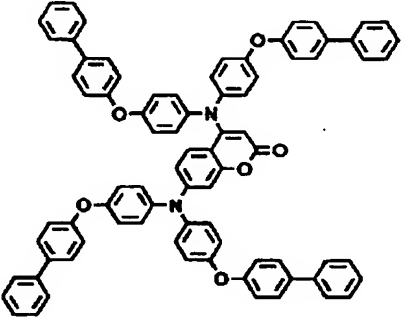
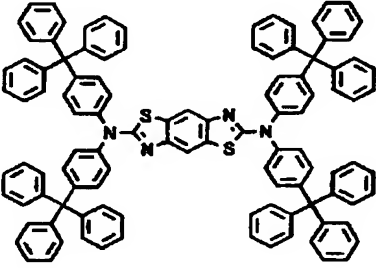
化合物	化学構造
(10)	
(11)	
(12)	

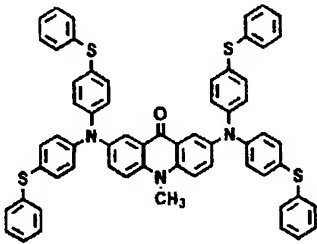
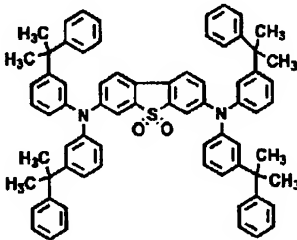
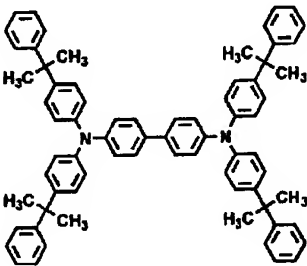
化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	

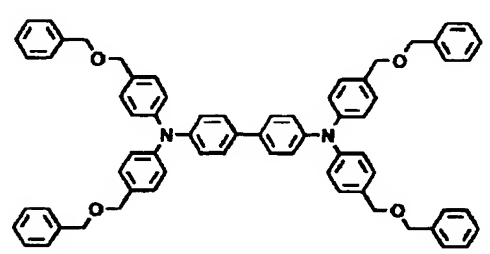
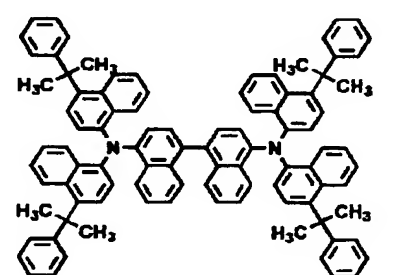
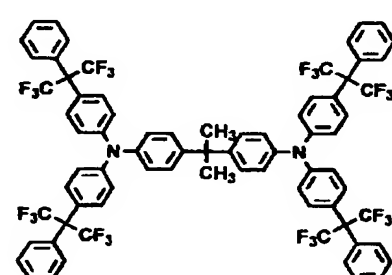
【0050】

化合物	化学構造
(16)	
(17)	
(18)	

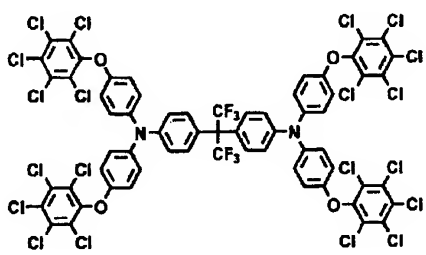
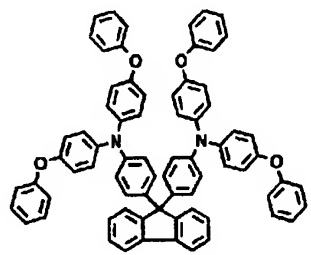
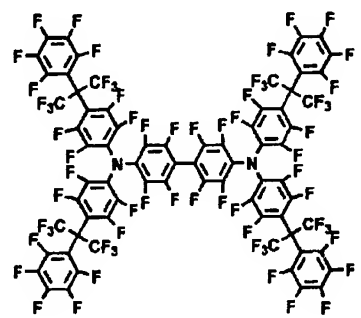
化合物	化学構造
(19)	
(20)	
(21)	

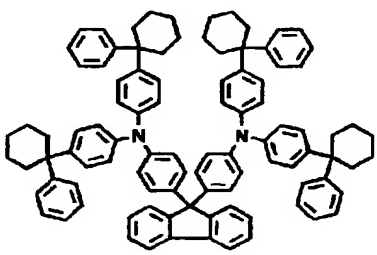
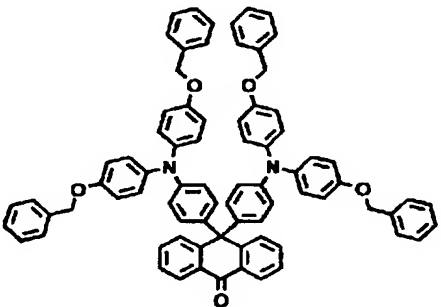
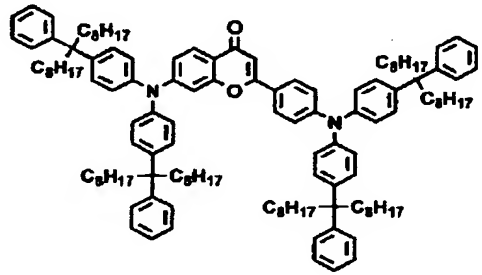
化合物	化学構造
(22)	
(23)	
(24)	

化合物	化学構造
(25)	
(26)	
(27)	

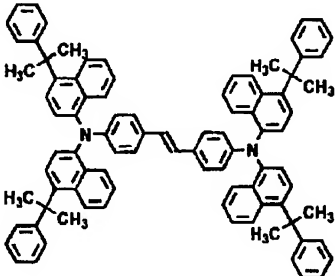
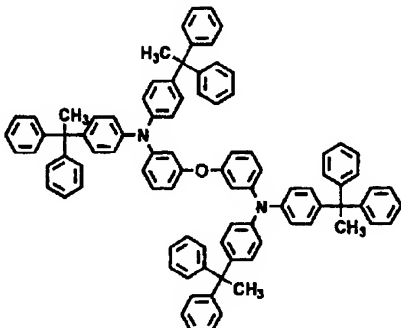
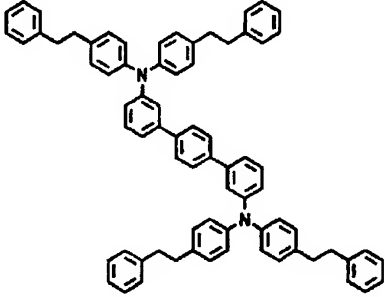
化合物	化学構造
(28)	
(29)	
(30)	

[0055]

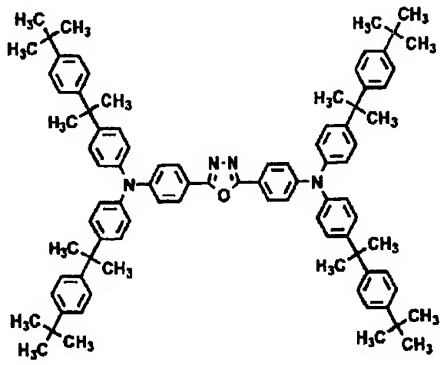
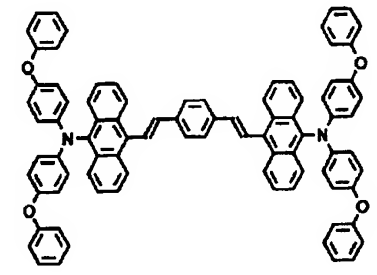
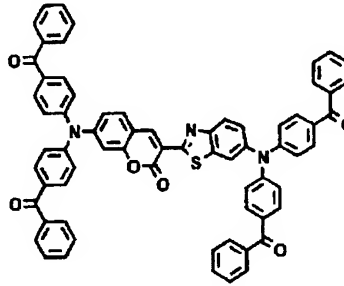
化合物	化学構造
(31)	
(32)	
(33)	

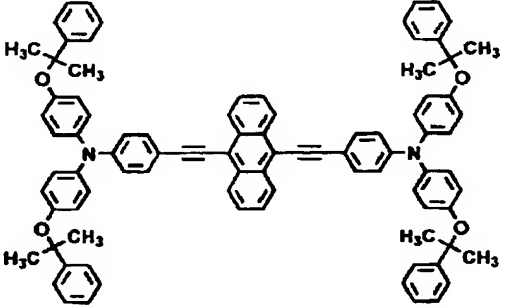
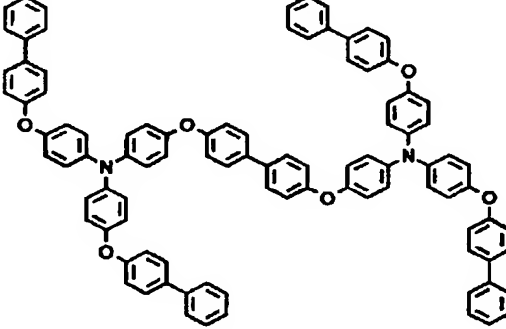
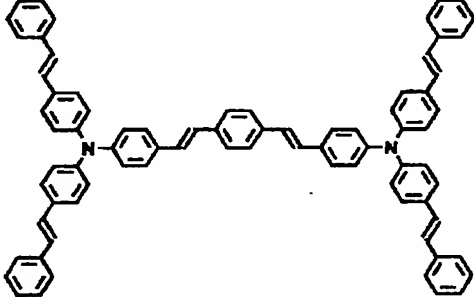
化合物	化学構造
(34)	
(35)	
(36)	

[0057]

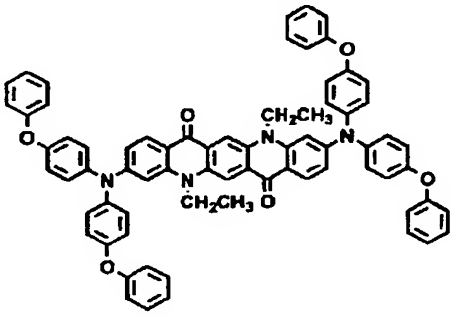
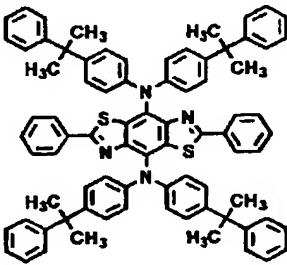
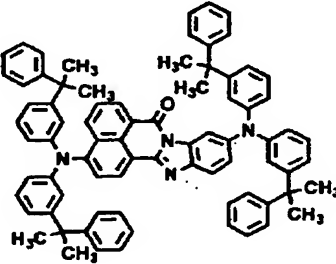
化合物	化学構造
(37)	
(38)	
(39)	

化合物	化学構造
(40)	
(41)	
(42)	

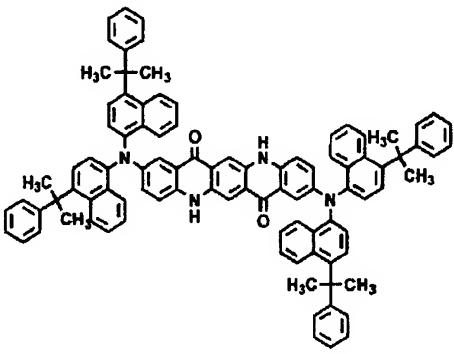
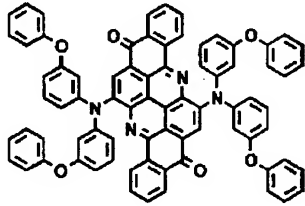
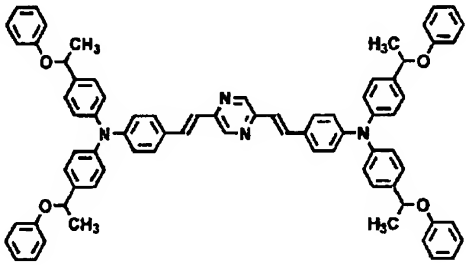
化合物	化学構造
(43)	
(44)	
(45)	

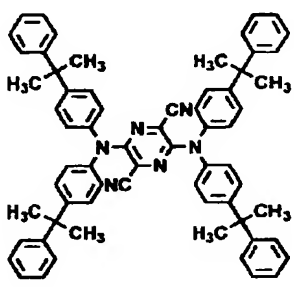
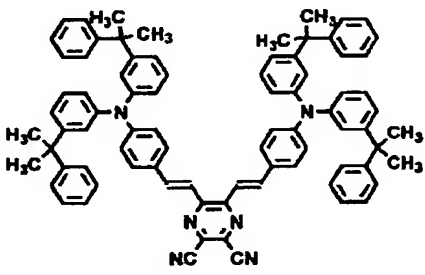
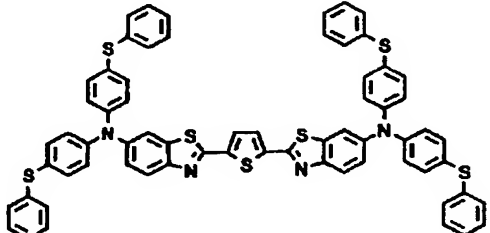
化合物	化学構造
(46)	
(47)	
(48)	

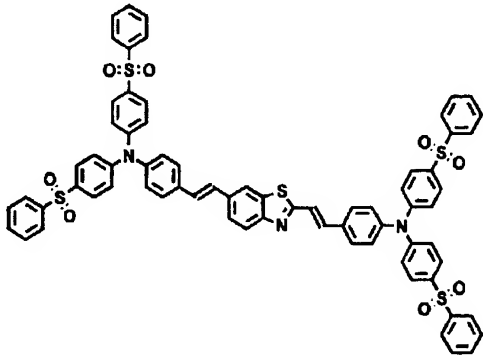
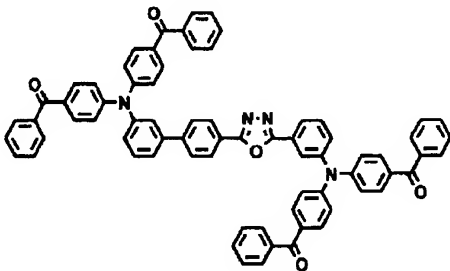
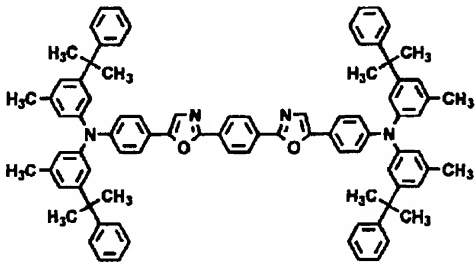
化合物	化学構造
(49)	
(50)	
(51)	

化合物	化学構造
(52)	
(53)	
(54)	

【0063】

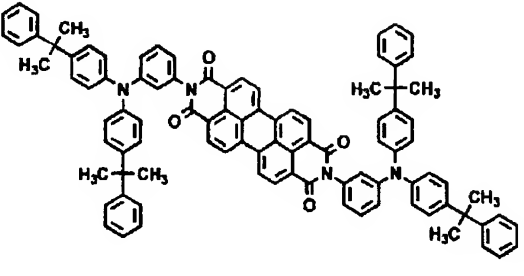
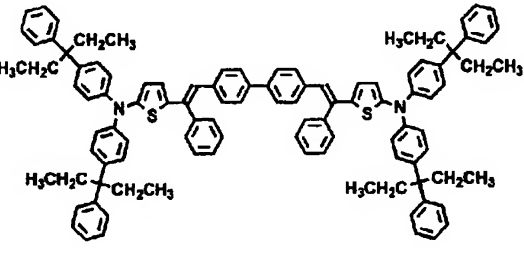
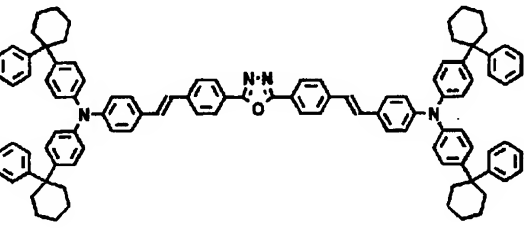
化合物	化学構造
(55)	
(56)	
(57)	

化合物	化学構造
(58)	
(59)	
(60)	

化合物	化学構造
(61)	
(62)	
(63)	

化合物	化学構造
(64)	
(65)	
(66)	

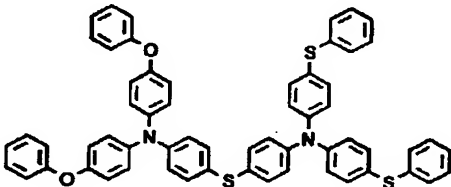
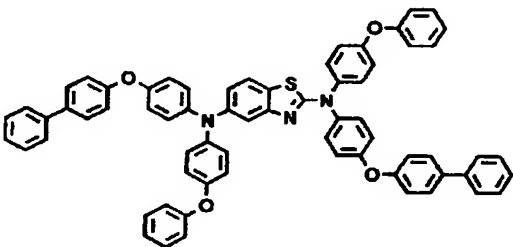
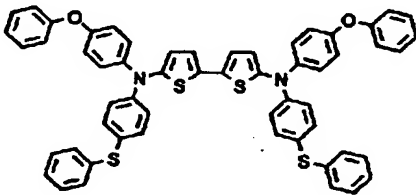
【0067】

化合物	化学構造
(67)	
(68)	
(69)	

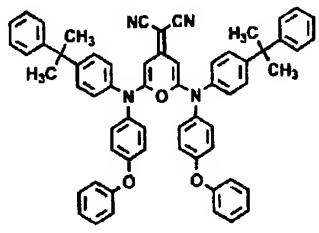
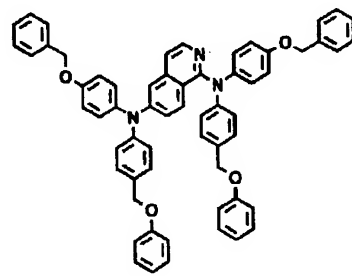
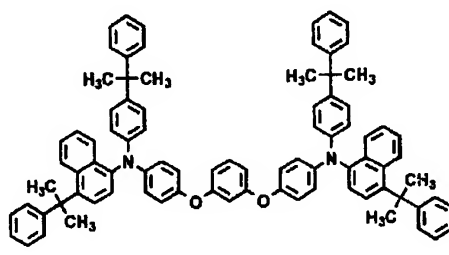
化合物	化学构造
(70)	
(71)	
(72)	

【0069】

化合物	化学構造
(73)	
(74)	
(75)	

化合物	化学構造
(76)	
(77)	
(78)	

【0071】

化合物	化学構造
(79)	
(80)	
(81)	

化合物	化学構造
(82)	
(83)	
(84)	

【0073】本発明の発光材料である化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電場発光性にも優れている。また、金属電極からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0074】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い発光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができ

るので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型は、(陽極/正孔注入帯域/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入帯域/陰極)、(陽極/正孔注入帯域/発光層/電子注入帯域/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。本発明の発光材料である化合物は、高い発光特性を持ち、正孔注入性、正孔輸送特性および電子注入性、電子輸送特性をもっているため、発光材料として発光層に使用できる。

【0075】発光層には、必要があれば、本発明の発光材料である化合物に加えて、さらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもで

きる。また、正孔注入帯域、発光層、電子注入帯域は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入帯域の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入帯域の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0076】本発明の発光材料と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび色素レーザー用や増白用の蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

【0077】本発明の発光材料と共に発光層に使用できる上記の化合物の発光層中での存在比率はどれが主成分であってもよい。つまり、上記の化合物および本発明における化合物のそれぞれの組み合わせにより、本発明における化合物は発光層を形成する主材料にも他の主材料中へのドーピング材料にも成り得る。

【0078】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン誘導体、ナフタロシアン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0079】本発明の有機EL素子において使用できる

正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ(メチルフェニル)-N, N'-ジ(4-n-ブチルフェニル)フェナントレン-9, 10-ジアミン、4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

【0080】フタロシアン(Pc)誘導体の具体例としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO₂Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアン誘導体およびナフタロシアン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0081】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0082】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシ

フリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)フェノラートガリウム、ビス(o-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾトリアゾリル)フェノラート)亜鉛等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、1,4-ビス(2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリル))ベンゼン、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0083】本有機EL素子においては、発光層中に、本発明の発光材料の他に、他の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0084】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板

に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0085】陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0086】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエチレンテレフテレート板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0087】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0088】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニ

ルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0089】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0090】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0091】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

【0092】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表3の化合物(1)、2、5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：バンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムとインジウムを10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで90(cd/m^2)、最高輝度1500(cd/m^2)、発光効率0.50(lm/W)の青色発光が得られた。

【0093】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表3の化合物(2)を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで260(cd/m^2)、最高輝度800(cd/m^2)、

発光効率0.60(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0094】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表3の化合物(3)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)アルミニウムを真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムとアルミニウムを10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで200(cd/m^2)、最高輝度12000(cd/m^2)、発光効率1.2(lm/W)の青緑色発光が得られた。

【0095】実施例4

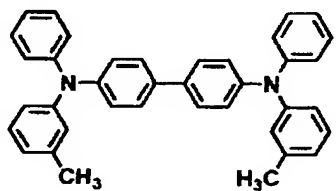
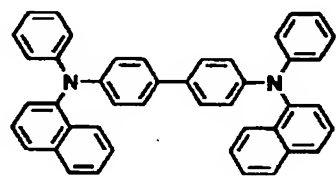
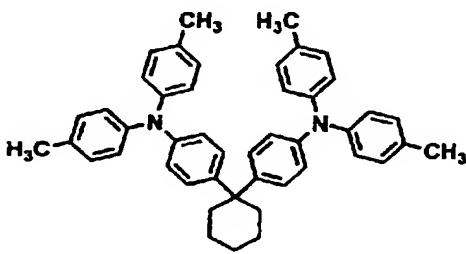
洗浄したITO電極付きガラス板上に、表3の化合物(2)を真空蒸着して、膜厚50nmに発光層を形成した。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウムを真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを50:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで約150(cd/m^2)、最高輝度9000(cd/m^2)、発光効率1.1(lm/W)の緑色発光が得られた。

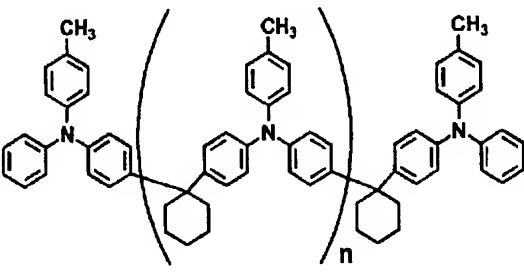
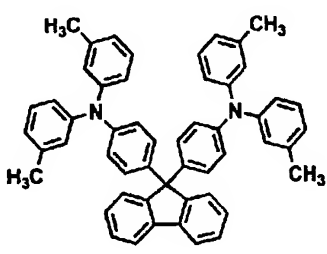
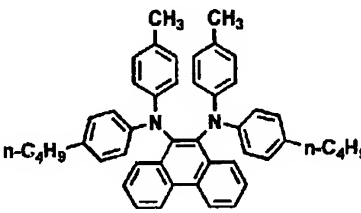
【0096】実施例5~83

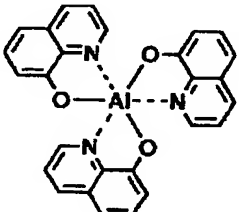
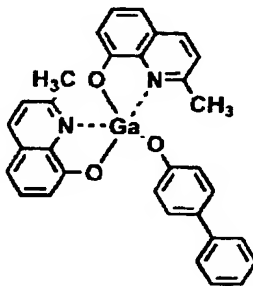
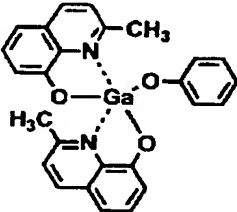

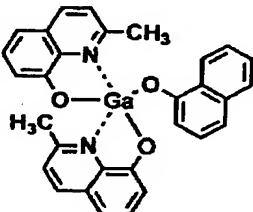
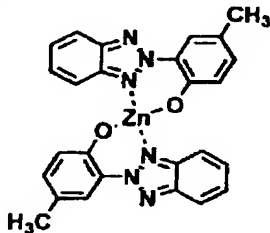
洗浄したITO電極付きガラス板上に表4の正孔注入材料のうちの1種を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、表3の発光材料のうちの1種を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、表4の電子注入材料のうちの1種を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。各素子に使用した材料とこの素子の発光特性を表5に示す。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度5000(cd/m^2)以上の高輝度特性を有していた。

【0097】

【表4】

化合物	化学構造
(H-1)	 <chem>Cc1ccc(N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)N(c5ccccc5)c6ccc(C)cc6)cc1</chem>
(H-2)	 <chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3n2C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5N6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C86</chem>
(H-3)	 <chem>Cc1ccc(N(c2ccc(C)cc2)c3ccccc3C4=CC=CC=C4N5C6=CC=CC=C6C7=CC=C(C)C=C75)cc1</chem>

化合物	化学構造
(H-4)	 <p style="text-align: center;">$n = 2 \sim 6$</p>
(H-5)	
(H-6)	

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(E-1)		(E-4)	
(E-2)		(E-5)	
(E-3)		(E-6)	

【0100】

【表5】

実施例	正孔注入材料 (表4)	発光材料 (表3)	電子注入材料 (表4)	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
5	(H-1)	(6)	(E-2)	280	29800	2.2
6	(H-2)	(7)	(E-3)	550	24300	3.9
7	(H-3)	(8)	(E-1)	230	27500	2.7
8	(H-4)	(9)	(E-5)	540	21200	3.3
9	(H-5)	(10)	(E-6)	370	12600	1.4
10	(H-6)	(11)	(E-4)	420	49000	2.5
11	(H-3)	(12)	(E-2)	360	45700	4.6
12	(H-4)	(13)	(E-3)	330	38500	4.8
13	(H-1)	(14)	(E-5)	460	31900	2.7
14	(H-5)	(15)	(E-4)	390	30300	3.2
15	(H-4)	(16)	(E-5)	310	15600	2.8
16	(H-6)	(17)	(E-5)	760	7000	1.8
17	(H-3)	(18)	(E-6)	710	26800	2.2
18	(H-2)	(19)	(E-5)	350	9200	2.3
19	(H-6)	(20)	(E-2)	600	40400	4.4
20	(H-3)	(21)	(E-2)	560	17400	3.5
21	(H-6)	(22)	(E-4)	400	9200	1.9
22	(H-1)	(23)	(E-1)	310	34900	3.1
23	(H-6)	(24)	(E-2)	720	50300	5.7
24	(H-5)	(25)	(E-1)	400	40300	5.4
25	(H-5)	(26)	(E-5)	550	54200	4.6
26	(H-2)	(27)	(E-6)	780	28300	2.9
27	(H-3)	(28)	(E-6)	300	25000	2.4
28	(H-4)	(29)	(E-6)	230	50600	4.7
29	(H-4)	(30)	(E-5)	380	41500	4.1
30	(H-4)	(31)	(E-4)	330	47500	3.3
31	(H-1)	(32)	(E-5)	790	17800	2.3
32	(H-4)	(33)	(E-4)	350	6600	1.6
33	(H-6)	(34)	(E-5)	330	33300	3.5
34	(H-4)	(35)	(E-3)	600	39800	3.5
35	(H-6)	(36)	(E-2)	540	31100	3.6
36	(H-5)	(37)	(E-6)	560	25900	2.4
37	(H-6)	(38)	(E-5)	680	28500	2.7
38	(H-1)	(39)	(E-6)	500	43400	2.7
39	(H-5)	(40)	(E-3)	730	24900	2.3
40	(H-1)	(41)	(E-2)	320	19600	2.6
41	(H-6)	(42)	(E-4)	770	45200	4.7
42	(H-5)	(43)	(E-5)	400	35100	2.9
43	(H-2)	(44)	(E-1)	730	26100	2.2

発光輝度は直流5V印加時の値

[0101]

実施例	正孔注入材料 (表4)	発光材料 (表3)	電子注入材料 (表4)	発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)
44	(H-1)	(45)	(E-4)	550	41800	4.8
45	(H-2)	(46)	(E-4)	440	29900	2.9
46	(H-3)	(47)	(E-4)	290	9700	1.6
47	(H-6)	(48)	(E-4)	270	8100	2.4
48	(H-5)	(49)	(E-6)	690	15000	1.0
49	(H-2)	(50)	(E-5)	330	48600	5.1
50	(H-3)	(51)	(E-6)	490	57300	6.1
51	(H-6)	(52)	(E-5)	280	52800	5.6
52	(H-2)	(53)	(E-2)	290	41000	5.4
53	(H-5)	(54)	(E-3)	790	30900	2.5
54	(H-3)	(55)	(E-4)	440	47800	3.9
55	(H-3)	(56)	(E-6)	280	47600	4.8
56	(H-4)	(57)	(E-2)	760	15600	1.4
57	(H-1)	(58)	(E-2)	700	19000	1.7
58	(H-4)	(59)	(E-6)	660	14600	1.8
59	(H-3)	(60)	(E-4)	420	31700	3.7
60	(H-3)	(61)	(E-5)	560	48900	4.3
61	(H-2)	(62)	(E-6)	600	44800	5.2
62	(H-4)	(63)	(E-4)	240	39200	3.7
63	(H-5)	(64)	(E-2)	330	20700	1.6
64	(H-6)	(65)	(E-1)	690	7600	1.9
65	(H-6)	(66)	(E-3)	390	9800	1.6
66	(H-5)	(67)	(E-1)	770	9200	1.7
67	(H-4)	(68)	(E-5)	660	9200	1.3
68	(H-2)	(69)	(E-6)	700	21000	2.7
69	(H-4)	(70)	(E-4)	210	34100	4.6
70	(H-2)	(71)	(E-3)	630	47300	4.4
71	(H-6)	(72)	(E-3)	660	29300	3.5
72	(H-5)	(73)	(E-4)	510	41400	5.1
73	(H-1)	(74)	(E-2)	690	18400	1.4
74	(H-5)	(75)	(E-3)	370	8200	1.9
75	(H-4)	(76)	(E-2)	570	22500	1.6
76	(H-1)	(77)	(E-4)	720	39500	4.2
77	(H-5)	(78)	(E-5)	710	10300	1.6
78	(H-2)	(79)	(E-6)	780	8900	1.2
79	(H-5)	(80)	(E-3)	250	21000	2.5
80	(H-4)	(81)	(E-6)	320	20500	1.8
81	(H-2)	(82)	(E-2)	310	30200	3.7
82	(H-4)	(83)	(E-1)	230	36600	3.9
83	(H-1)	(84)	(E-1)	580	35900	3.4

【0102】実施例84

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4"-トリリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚25nmの第一正孔注入層を得た。さらに、正孔注入材料(H-1)を真空蒸着して、膜厚5nmの第二正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(2)を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料(E-1)を真空蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで650(cd/m^2)、最高輝度35000(cd/m^2)、発光効率3.6(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0103】実施例85

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4"-トリリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚25nmの第一正孔注入層を得た。さらに、正孔注入材料(H-2)を真空蒸着して、膜厚5nmの第二正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(3)を真空蒸着し

て膜厚20nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料(E-5)を真空蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで710(cd/m^2)、最高輝度29000(cd/m^2)、発光効率2.7(lm/W)の青緑色発光が得られた。

【0104】実施例86

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材料(H-5)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(4)を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料(E-2)を真空蒸着して、膜厚20nmの第一電子注入層を得た。次いで電子注入材料(E-5)を真空蒸着して、膜厚10nmの第二電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで120(cd/m^2)、最高輝度15000(cd/m^2)、発光効率3.2(lm/W)の橙色発光が得られた。

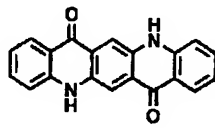
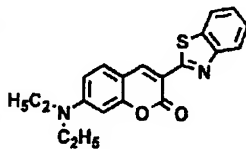
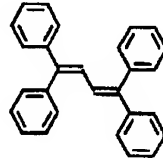
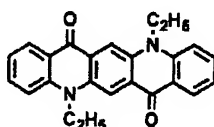
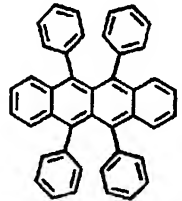
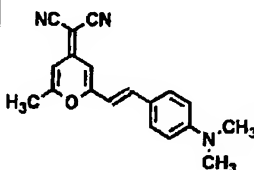
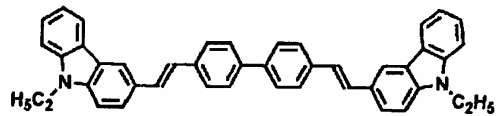
【0105】実施例87~90

発光層として、表3の化合物(5)と表6の化合物のうちの1種を100:1の重量比で蒸着した膜厚30nmの発光層を使用する以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度2000*

*0(c d/m²)以上の高輝度特性を有し、また、目的の発光色を得ることができた。

【0106】

【表6】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(D-1)		(D-4)	
(D-2)		(D-5)	
(D-3)		(D-6)	
(D-7)			

【0107】実施例90～94

発光層として、表3の化合物(27)と表6の化合物のうちの1種を100:1の重量比で蒸着した膜厚30nmの発光層を使用する以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度20000(c d/m²)以上の高輝度特性を有し、また、目的の発光色を得ることができた。

【0108】実施例95

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材料(H-2)を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、発光層として4,4'-ビス(β,β

ジフェニルビニル)ビフェニルと表3の発光材料

(1)を100:5の重量比で真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料(E-3)を真空蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで480(c d/m²)、最高輝度28000(c d/m²)、発光効率3.1(lm/W)の青色発光が得られた。

【0109】実施例96～108

発光層として、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウムと表3の発光材料のうちの1種を100:

3の重量比で蒸着した膜厚30nmの発光層を使用する
 以外は、実施例95と同様の方法で有機EL素子を作製
 した。この素子の発光特性を表7に示す。本実施例の有
 機EL素子は、全て最高輝度20000(c d/m²)*

*以上の高輝度特性を有した。

【0110】

【表7】

実施例	化合物 (表3、6)	発光輝度 (c d/m ²)	最大発光輝度 (c d/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
87	(D-1)	720	78400	8.1
88	(D-2)	310	53700	4.5
89	(D-3)	250	39800	4.8
90	(D-4)	830	37100	3.9
91	(D-5)	260	55200	5.2
92	(D-6)	480	29200	2.3
93	(D-7)	800	37800	3.8
94	(D-3)	810	27700	2.4
96	(2)	390	58000	6.2
97	(4)	250	29600	3.4
98	(14)	220	61800	5.1
99	(15)	160	54400	3.7
100	(23)	240	46700	3.8
101	(36)	870	55200	5.9
102	(41)	560	26500	4.1
103	(54)	830	35300	3.9
104	(55)	870	59200	6.7
105	(58)	210	24500	2.1
106	(64)	640	23800	3.1
107	(67)	660	20700	1.9
108	(79)	550	25700	2.7

発光輝度は直流5V印加時の値

【0111】本実施例で示された有機EL素子は、発光
 輝度として5000(c d/m²)以上であり、全て高
 い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有
 機EL素子について、3(mA/cm²)で連続発光さ
 せたところ、1000時間以上安定な発光を観測するこ
 とができ、ダークスポットもほとんど観察されなかつ
 た。本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用し
 た有機EL素子は、発光材料の蛍光量子効率が極めて高
 いので、この発光材料を使用した素子においては、低電
 流印可領域での高輝度発光が可能になり、また、発光層
 中で一般式[1]、一般式[4]または一般式[5]の
 化合物に加えてドーピング材料を使用することにより、
 最大発光輝度、最大発光効率を向上させることができ
 た。さらには、本発明の発光材料である化合物に、蛍光
 色の異なるドーピング材料を添加することによって、異※

※なる発光色の発光素子を得ることができた。

【0112】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝
 度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用
 される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子
 注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方
 法を限定するものではない。

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料と
 して使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効
 率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機EL素子を得る
 ことができた。以上により本発明で示した化合物を、有
 機EL素子の少なくとも一層に使用すること、および、
 本発明の素子構成により形成された有機EL素子は、高
 輝度、高発光効率、長寿命の有機EL素子を容易に作製
 することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
 ンキ製造株式会社内

This Page Blank (uspto)